

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—109205

⑤ Int. Cl.³

C 08 F 36/06

2/06

2/44

4/70

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6779—4 J

6505—4 J

6505—4 J

7446—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月29日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ジェンゴムの製造方法

① 特 願 昭55—10758

② 出 願 昭55(1980)1月31日

⑦ 発 明 者 竹内安正
四日市市森カ山町1⑧ 発 明 者 尾畑寛
四日市市森カ山町1⑦ 発 明 者 大嶋昇
鈴鹿市南堀江町202—7⑧ 発 明 者 柴田徹
四日市市川島町5802⑨ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

⑩ 代 理 人 弁理士 山下穰平

明 細 書

1. 発明の名称 ジェンゴムの製造方法

2. 特許請求の範囲

シス1, 4結合90%以上のポリイソプレン及び／又は天然ゴムの炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶媒中で、

(A) コバルト化合物、

(B) (i) トリアルキルアルミニウム、

(ii) ジアルキルアルミニウムハイドライド、

(iii) トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物、

(iv) トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物、

(v) トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物及び

(vi) アルキルリチウム化合物から選ばれた少なくとも一つの化合物並びに

(C) 二硫化炭素及びイソチオシアン酸フェニルから選ばれた少なくとも一つの化合物、から成る触媒を用いて1, 3-ブタジエンを

重合することを特徴とする、高融点のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン含有率が2~40%のジェンゴムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なジェンゴムの製造法に関するものであり、とくに接着性、モジュラス、硬度、引裂強度の点で改良されたジェンゴムの製造法にかんするものである。

シス1, 4ポリイソプレンは自動車タイヤの分野において最も多く使用され、天然ゴムに代るゴムとして多く用いられている。最近、自動車の乗りごこち性、走行安定性に対する要求からタイヤ用ゴムとして高硬度、高モジュラスなゴム加硫物が要求されるようになった。

従来、高硬度、高モジュラスな加硫物を得る方法として、加硫剤を多く添加して架橋密度を高くする方法、カーボンブラック配合量を増加する方法、樹脂を添加する方法など提案されてきたが、いずれも引裂強度、屈曲疲

劣特性の低下をまねくことが多かつた。また加工性の点でも配合ゴム組成物の混練り性、流動性（発熱性）などの点で問題があつた。さらに配合物の接着性が悪くなるなど種々の欠点を有していた。

本発明の目的はシス1, 4ポリイソプレンの優れた加工特性を損うことなく接着性、モジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れた新規なジエンゴムを提供することにある。

本発明はシス1, 4結合90%以上のポリイソプレン及び／又は天然ゴムの炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶液中で

- (A) コバルト化合物、
- (B)(i) トリアルキルアルミニウム、
- (ii) ジアルキルアルミニウムハイドライド、
- (iii) トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物、
- (iv) トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物、
- (v) トリアルキルアルミニウムとジアルキ

Chemistry and Technology Vol 52 P 551 ~ 563 (1979)、特公昭49-2186、特公昭52-48156、特公昭52-1427、特開昭49-2886などに記載のリチウム系触媒によるシス1, 4-ポリイソプレン及び天然ゴムなどを用いることができる。シス1, 4-ポリイソプレンのムーニー粘度 ($M L_{1+4}^{100^{\circ}C}$) は20~150の範囲である。

本発明のシス1, 4-ポリイソプレンの溶液としてはイソプレンを重合して得られるシス1, 4ポリイソプレン重合体溶液又はシス1, 4-ポリイソプレンを溶媒に溶解又は膨潤させた溶液が用いられる。

溶媒としてはブタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭化水素化合物又はクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、塩化メチレン、ジクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素化合物が用いられ

ルアルミニウムハライドの混合物及び

- (vi) アルキルリチウム化合物から選ばれた少なくとも1つの化合物並びに
- (c) 二硫化炭素及びイソチオシアン酸フェニルから選ばれた少なくとも1つの化合物から成る触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合することを特徴とする高融点のシンジオタクチック1, 2ポリブタジエン含有率が2~40%のポリイソプレンの製造方法に関するものである。

本発明のシス1, 4結合90%以上のポリイソプレンとして E. Schoenberg ら, *Rubber Chemistry and Technology Vol 52*

P 563 ~ 575 (1979) :

G. Natta, L. Porri *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II* p 632-640 edited by J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist (*Interscience Publishers* 1969)

などに記載のチタン系触媒によるシス1, 4-ポリイソプレンや E. Schoenberg ら *Rubber*

る。

シス1, 4-ポリイソプレン溶液中のシス1, 4-ポリイソプレンの濃度は1~30%である。1, 2重合触媒のコバルト化合物（成分A）として有機カルボン酸コバルト、有機スルホン酸コバルト、コバルトのβ-ジケトン錯化合物、ハロゲン化コバルトの第3級アミン錯化合物、ハロゲン化コバルトのホスフィン錯化合物などが用いられる。具体例としてナフテン酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、酢酸コバルト、安息香酸コバルト、サリチル酸コバルト、ドデシルベンゼンスルホン酸コバルト、ビス（アセト酢酸エチル）コバルト、ビス（アセチルアセトナト）コバルト、トリス（アセチルアセトナト）コバルト、ジクロロビス（ピリジン）コバルト、ジクロロビス（ドリフエニルホスフィン）コバルト、ジプロムビス（トリフェニルホスフィン）コバルト、ジプロムビス（トリエチルホスフィン）コバルト、

ジプロムビス(トリブチルホスフィン)コバルト、などが挙げられる。

触媒のB成分においてトリアルキルアルミニウムとしてはたとえばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、などが用いられる。ジアルキルアルミニウムハイドライドとしてはたとえばジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどが用いられる。

トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物は前記トリアルキルアルミニウム1モルに対して水0.1~1.5モルを溶媒中で-30℃~100℃の範囲で反応させることによつて得られる。使用する水は予め、溶媒に溶解させておく方が好ましい。

上記反応生成物は予め調整しておくこともできるし、またトリアルキルアルミニウムと水をブタジエンの重合条件下で添加することもできる。

の混合物は混合物中のジアルキルアルミニウムハライドの含有率が10~90モル%の範囲の混合物が用いられる。

トリアルキルアルミニウム化合物としては前記トリアルキルアルミニウム化合物が用いられ、ジアルキルアルミニウムハライドとしてはたとえばジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイドなどが用いられる。

アルキルリチウム化合物としてはたとえばエチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどがあげられる。

触媒の(C)成分としては二硫化炭素及び/又はイソチオシアン酸フェニルが用いられる。

本発明の方法で1,2重合触媒の使用量は(A)成分を基準として1,3-ブタジエン100g当り、0.02~5ミリモルの範囲で用いられる。

(B)成分は(A)成分1モルに対して1~500

トリアルキルアルミニウムとアルコールとの反応生成物は主としてアルキルアルミニウムアルコキシドよりなり、これらは前記トリアルキルアルミニウム1モルに対して0.2~0.9ヒドロキシ当量のアルコールを-30℃~100℃の範囲で反応させることにより得られる。上記反応生成物は予め調整することもできるし、またトリアルキルアルミニウムとアルコールとをブタジエンの重合条件下で添加することもできる。アルコールとしてはたとえばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、シンナミルアルコール、ブタンジオール、ペンタエリスリトールなどのアルコールが用いられる。トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライド

モルの範囲、また(C)成分は(A)成分1モルに対して0.005~100モルの範囲で用いられる。

1,2重合の触媒各成分の添加順及び触媒調製法は特に制限はないが、通常、1,3-ブタジエンを含むシス1,4ポリイソプレン又は天然ゴムの溶液中に(A)成分、(B)成分、(C)成分又は(B)成分、(A)成分、(C)成分の順に添加するかあるいは予め少量の1,3-ブタジエンの存在下で(A)成分と(B)成分とを反応させたものを1,3-ブタジエンを含むシス1,4-ポリイソプレン又は天然ゴムの溶液中に添加し、その後(C)成分を添加する方法がとられる。1,2重合時の1,3-ブタジエン濃度は2~50重量%の範囲である。1,2重合の重合温度は-20~80℃好ましくは0~50℃である。1,2重合は窒素、アルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下で行なわれる。

本発明のシス1,4ポリイソプレン又は天然ゴム溶液中で1,2重合を行なうことによ

つて得られる重合体は重合体溶液に停止剤、老化防止剤を加えた後、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、または水蒸気を吹き込み、溶媒を蒸発除去して重合体を析出させ、分離乾燥して取得できる。

本発明の方法で得られる重合体は1, 2結合が90%以上で融点180-220℃のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを2~40%、好ましくは4~25%の割合で含有するポリイソプレン又は天然ゴムでありそのムーニー粘度($ML_{1+4}^{100^\circ C}$)は20~200、好ましくは40~150である。1, 2-ポリブタジエン含有率が2%未満であればその改良効果は十分発揮されず、また40%を超えると加工性が悪くなる。

本発明の方法ではシス1, 4-ポリイソプレン又は天然ゴムの溶液中でブタジエンの1, 2重合が行われているのでシス1, 4-ポリイソプレン又は天然ゴムマトリックス中に高

融点のシンジオタクチック1, 2ポリブタジエンがミクロに分散している。従つて本発明による重合体は1, 2重合触媒により得られる1, 2ポリブタジエンとシス1, 4-ポリイソプレン又は天然ゴムとの単なるブレンドに比べシス1, 4-ポリイソプレンの優れた加工特性を損うことなく、接着性、モジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れた性質を示す。

本発明の重合体はシス1, 4-ポリイソプレンと同様に充填剤、補強剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、プロセスオイル等の配合剤と混練りし、成形、加硫しタイヤ用ゴム製品をはじめ各種工業用ゴム製品とすることができる。また本発明の重合体は天然ゴム(NR)、スチレン、ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、エチレン・プロピレンジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、1, 2ポリブタジエンなどとブレンドして使用することもできる。

本発明の実施例、比較例、参考例において重合体中の1, 2-ポリブタジエン含有率はKBηタブレット法により、シス1, 4-ポリイソプレンと1, 2ポリブタジエンの組成比を変えたブレンドを作り検量線を作成しそれから求めた。融点は差動熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度から求めた。加硫物の物性はJIS K-6301によつて測定した。接着性はピックアップ式タックメーターを使用し、圧着時間10秒、引剥し速度20mm/min、荷重500gで未加硫のゴムとゴムの接着力を測定した。

屈曲亀裂成長性はアマチャ屈曲試験機(300回/分のストローク)で10000回屈曲したときの初期カット長さ2mmからの亀裂成長の長さを相対的な指数(比較例1を100とする)で示した。指数が小さいほど耐屈曲亀裂成長性が優れる。

以下に実施例、比較例、参考例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

内容積20ℓの攪拌機付反応器に窒素雰囲気下でチタン系触媒で得られたシス1, 4-ポリイソプレン〔日本合成ゴム社製、IR2210、シス1, 4-98%、ムーニー粘度($ML_{1+4}^{100^\circ C}$)65〕1kgをトルエン12ℓに溶解した。

このシス1, 4-ポリイソプレンのトルエン溶液に1, 3-ブタジエン250g、水60ミリモルを含むトルエン2.5ℓ、トリエチルアルミニウム200ミリモル、オクタン酸コバルト4.0ミリモル、二硫化炭素33.6ミリモルをこの順に室温で仕込み、25℃1時間重合を行なつた。得られた重合体溶液を2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール1%を含むメタノール中に加え、重合体を析出沈殿させ、重合体を分離、乾燥して1130gの重合体を得た。重合体の特性値を第1表に示す。得られた重合体は下記の配合に従つて、重合体、カーボンブラック、亜鉛華、ステアリン酸をパンバリーミキサーで

混練した後、加硫剤、促進剤をロールで配合し、145℃、40分間加硫を行なった。

配合処方

重合体	100部
カーボン(N-220)	50部
アロマチック系オイル	10部
亜鉛華	4部
ステアリン酸	2部
促進剤MSA*	0.6部
促進剤EM**	0.15部
イオウ	2.0部

* N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾル
スルフェンアミド

** ジ-2-ベンゾチアゾルスルフィド

加硫物の物性を第2表に示す。本発明の重合体はモジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れる。

実施例2

実施例1にて水を含むトルエンを添加せず、トリエチルアルミニウムの代りにトリエチル

と下記の方法に従つて得られるシンジオタクチック1, 2ポリブタジエンの粉末をインターナルミキサーでブレンドして第1表に示す重合体を得た。実施例1と同様に配合、加硫して加硫物を得た。加硫物の性質を第2表に示す。

第1表

	ムーニー粘度 ($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$)	重合体中の1, 2 構造含有率(%)	1, 2構造の 融点℃
実施例1の重合体	83	12.0	204
実施例2の重合体	90	18.0	204
比較例1の重合体 (IR2200)	82	0	—
比較例2の重合体	82	12.0	204

アルミニウム200ミリモルと2-エチルヘキシルアルコール100ミリモルとの反応生成物を用い、二硫化炭素の代りにイソチオシアン酸フェニル20ミリモルを用いる以外実施例1と同様に行なった。重合体の特性値を第1表に示す。実施例1と同様に配合、加硫を行ない、物性を第2表に示す。本発明の重合体はモジュラス、硬度、引裂き強度の点で優れる。

比較例1

実施例1の重合体を用いる代りにチタン系触媒で得られたシス1, 4-ポリイソプレン〔日本合成ゴム社製IR2200 シス1, 4 98%、ムーニー粘度($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$)82〕を実施例1と同様に配合、加硫した。第2表に物性値を示す。

比較例2

実施例1にて用いたシス1, 4-ポリイソプレン(日本合成ゴム社製IR2210 シス1, 4 98%、ムーニー粘度($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$)65)

第2表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
300%モジュラス ($kg \cdot f/cm^2$)	130	135	110	125
引張強度 ($kg \cdot f/cm^2$)	290	289	292	250
伸び (%)	595	590	600	590
硬度 (JIS-A)	70	72	64	69
引裂強度 ($kg \cdot f/cm$)	92	93	75	70
屈曲亀裂成長の指数	120	120	100	200

実施例3

第3表の配合処方に従つた未加硫配合ゴム間の接着性(タック)を測定した。第3表に結果を示す。本発明のジエンゴムを用いることにより接着性が改良される。

第 3 表

配合処方	実施例 3	比較例 3
天然ゴム (RSS [*] 3)	20	20
BR01 [*]	50	50
実施例1の重合体	30	0
比較例1の重合体 (IR2200)	0	30
カーボン(N-220)	50	50
アロマチック系オイル	5	5
亜鉛華	3	3
ステアリン酸	2	2
促進剤MSA	0.6	0.6
“DM	0.15	0.15
イオウ	2	2
接着性(gr) ^{**}	580	330

^{*} 日本合成ゴム社製 シス1, 4 ポリブタジエン

^{**} 接着性テストは前述の方法のとおりである。

実施例 4

実施例1と同様にシス1, 4 ポリイソプレン1 kgのトルエン溶液を調製した。この溶液に1, 3-ブタジエン200 g、ビスアセチルアセトナトコバルト3ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド70ミリモル、トリエチルアルミニウム70ミリモルを含む混合物のトルエン溶液2 l、さらにイソチオシアン酸フェニル30ミリモルを加えて30℃4時間重合を行ない実施例1と同様に凝固、乾燥した。

重合体のムーニー粘度($M L_{1+4}^{100^{\circ}C}$)は80、重合体の1, 2構造含有率は11.5%であつた。

実施例1と同様に配合、加硫を行なつた。

加硫物の性質を以下に示す。

300%モジュラス($kg \cdot f/cm$)128、引張強度($kg \cdot f/cm$)285、伸び(%)600、硬度70、引裂強度($kg \cdot f/cm$)90、屈曲亀裂成更の指数85(比較例1を100とする)